

JP7070399

Title:
CURABLE RESIN COMPOSITION

Abstract:

PURPOSE:To develop a curable resin composition excellent in such properties as resistances to weather solvent, alkali, acid, water, saline, rust and stain and film strength, especially in weather resistance and film strength. **CONSTITUTION:**The composition comprises an allyl (meth)acrylate copolymer (a) obtained by copolymerizing an allyl (meth)acrylate with a monomer having a reactive double bond, an organohydrogenpolysiloxane (b) of the formula having at least two silicon-hydrogen bonds in the molecule, and a platinum catalyst (c). Thus, there can be developed a curable resin composition excellent in such properties as resistances to weather, solvent, alkali, acid, water, saline, rust and stain and film strength, especially in weather resistance and film strength.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-70399

(43) 公開日 平成7年(1995)3月14日

(51) IntCl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/06	L J E			
C 0 8 G 81/02	NUV			
C 0 8 L 83/05	L R Y			
C 0 9 D 133/06	P F Y			
	P G G			

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-220900

(22) 出願日 平成5年(1993)9月6日

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社
大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 奥村浩一

広島県大竹市玖波4-4-1

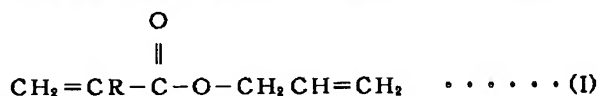
(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 耐候性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性、耐水性、耐塩水性、耐防錆性、耐汚染性、塗膜強度等の*

* 諸物性、その中でも特に耐候性、塗膜強度に優れた硬化性樹脂組成物を開発すること。

【構成】 (a) 下記一般式(I)



《Rは水素またはメチル基を表す》で表される構造を有するアリル(メタ)アクリレートと、反応性二重結合を有するモノマーとを共重合して得られるアリル(メタ)アクリレート共重合体、(b) 1分子中に少なくとも2個の珪素-水素結合を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンおよび(c) 白金触媒とからなる硬化性樹脂組

成物。

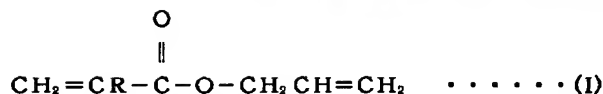
【効果】 耐候性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性、耐水性、耐塩水性、耐防錆性、耐汚染性、塗膜強度等の諸物性、その中でも特に耐候性、塗膜強度に優れた硬化性樹脂組成物を開発することができた。

1

2

【特許請求の範囲】

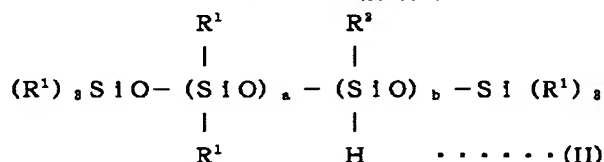
* * 【請求項1】 (a) 下記一般式(I)



《Rは水素またはメチル基を表す》で表される構造を有するアリル(メタ)アクリレートと、反応性二重結合を有するモノマーとを共重合して得られるアリル(メタ)アクリレート共重合体、(b) 1分子中に少なくとも2個の珪素-水素結合を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンおよび(c) 白金触媒とからなることを特徴とする硬化性樹脂組成物。

※【請求項2】 アリル(メタ)アクリレートモノマーを5~30重量%、それ以外の重合性モノマーを75~95重量%共重合して得られたアリル(メタ)アクリレート共重合体を用いることを特徴とする請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

10 ※【請求項3】 オルガノヒドロジェンポリシロキサンが一般式(II)



《ただし、式中R¹およびR²は炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基、aは0≤a≤100、bは2≤b≤100の整数を示す》で表される請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

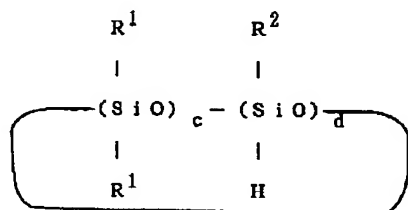
★……………(III)

《ただし、式中R¹およびR²は炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基、cは0≤c≤8、dは2≤d≤10の整数を示し、かつ3≤c+d≤10である》で表される請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

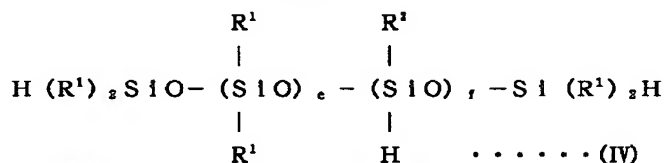
【請求項4】 オルガノヒドロジェンポリシロキサンが一般式(III)

20 【請求項5】 オルガノヒドロジェンポリシロキサンが一般式(IV)

【化1】



★30



《ただし、式中R¹およびR²は炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基、eは2≤e≤100、fは0≤f≤100の整数を示す》で表される請求項1記載の硬化性樹脂組成物。

物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、硬化性樹脂組成物としてはアクリル樹脂やポリエステル樹脂に代表される水酸基含有樹脂にメラミン樹脂や多官能イソシアネート化合物を硬化剤として配合したものが知られている。

【請求項6】 オルガノヒドロジェンポリシロキサンがメチルフェニルヒドロジェンポリシロキサンである請求項3、4、5のいずれかの項に記載の硬化性樹脂組成物。

【0003】 ところが、メラミン硬化系では硬化に150~230℃という高温を必要として作業性及び経済性が悪いのみならず、低級アルコールを脱離して体積減少する上、トリアジン骨格に起因して耐候性に劣るという欠点があり、また、イソシアネート硬化系では毒性や耐候性低下の問題があった。

【請求項7】 オルガノヒドロジェンポリシロキサンがメチルプロピルヒドロジェンポリシロキサンである請求項4に記載の硬化性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は硬化性樹脂組成物に関し、特に耐候性及び物理諸特性に優れた硬化性樹脂組成

【0004】 耐候性向上の方法として、分子内にアルコキシシリル基を導入したアクリル樹脂を常温で縮合架橋させる方法(例えば特開昭57-36109号、特開昭

58-155666号公報等)が報告されているが、熱硬化時の反応速度が遅い上に、残存アルコキシシリル基の加水分解による汚染が発生する上、防錆性にも劣るという欠点があった。また、アルコキシシリル基と有機樹脂の水酸基との反応性を利用した硬化系(例えば特公昭63-33512号公報)も報告されているが、熱硬化時の反応速度が遅い上、耐塩水性に乏しいという欠点があった。

【0005】一方、ビニルポリシロキサンと、オルガノヒドロジェンポリシロキサンを白金触媒存在下で硬化させる技術は古くから知られているが、この硬化物は溶剤で膨潤するので耐溶剤性に乏しい上、耐アルカリ性にも乏しく、更に重ね塗りが劣っているために、塗料分野での展開は殆どなされていない。

【0006】これらの欠点を改良したものとして、プロピル基含有アルコキシシロキサン変性ポリエステルによる重ね塗りの向上(例えば、特開昭62-263265号公報)や、アルコキシシリルアルキル基含有ポリシロキサンによる架橋方法(例えば特開昭57-139123号、特開昭61-127733号公報)が、提案されている。しかしながら、これらの方法によっても機械的な強度や他の樹脂との相溶性、重ね塗りの性能において満足すべきものは得られていない。

【0007】そこで特開平3-277645において、*

O

||



《Rは水素またはメチル基を表す》で表される構造を有するアリル(メタ)アクリレートと、反応性二重結合を有するモノマーとを共重合して得られるアリル(メタ)アクリレート共重合体、(b)1分子中に少なくとも2個の珪素-水素結合を有するオルガノヒドロジェンポリシロキサンおよび(c)白金触媒とからなることを特徴とする硬化性樹脂組成物》である。

【0012】次に本発明について詳しく説明する。

【0013】本発明で用いる、アリル(メタ)アクリレート共重合体(a)は、一般式(I)で表されるアリル(メタ)アクリレートと、それと共重合させ得る、反応性二重結合を有するモノマーとをラジカル共重合して得られるビニル重合体である。このビニル重合体は側鎖にアリル基を有するビニル重合体である。

【0014】アリル(メタ)アクリレートとラジカル共重合するモノマーとしては、反応性二重結合を有しておればどのような物でもよく、例えばスチレン、2-メチルスチレン、酢酸ビニル、塩化ビニルなどのビニル単量体、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル類、2-ヒ

*不飽和基含有有機樹脂をオルガノヒドロジェンポリシロキサンの付加反応を用いて架橋させることにより、得られる塗膜の耐候性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性、耐水性、耐塩水性、耐防錆性および耐汚染性等の諸物性を改善することができると共に、重ね塗りの向上がはかられた。

【0008】本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、上記の不飽和基含有有機樹脂として、アリル(メタ)アクリレート共重合体、その中でも特にアリル(メタ)アクリレートモノマーと他の重合性モノマーを特定の比率で共重合した共重合体を用いると、塗膜特性、すなわち耐候性、塗膜強度等に特に優れた樹脂組成物が得られることを見出し、本発明に至った。

【0009】

【発明の目的】および

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は耐候性、耐溶剤性、耐アルカリ性、耐酸性、耐水性、耐塩水性、耐防錆性、耐汚染性、塗膜強度等の諸物性、その中でも特に耐候性、塗膜強度に優れた硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、

「(a) 下記一般式(I)

ドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、カプロカトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどの、水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステル類、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、イソオクチルオキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール#400-(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリレート類、2-トリメチルシリロキシエチル(メタ)アクリレートなどの、シランまたはシリル末端のアクリレート類、グリシジル(メタ)アクリレート、エポキシシクロヘキサンメタノール(メタ)アクリル酸エステルなどの末端にエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル類、無水マレイン酸やその誘導体などの不飽和ジカルボン酸類などがあげられる。

【0015】このようなモノマーは単独で用いても、または混合して用いても良い。

【0016】このようなモノマーは任意に用いることができるため、重合して得られる樹脂に様々な性能を付与

5

させることができる。

【0017】アリル（メタ）アクリレートは、共重合体を構成するモノマー成分のうち5～30%、好ましくは8～25%使用するのが好ましい。

【0018】アリル（メタ）アクリレートモノマーを30%以上使用して得られたアリル（メタ）アクリレート共重合体は、側鎖のアリル基濃度が高いためにところどころで分子間架橋が起き、部分的にゲル化したものとなってしまう。このような、部分的にゲル化したアリル（メタ）アクリレート共重合体を用いた組成物を硬化させた塗膜はもろく、基盤との密着性が悪い。また、オルガノハイドロジェンポリシロキサンと未反応のアリル基が、硬化後も多く残存することによって、塗膜の耐候性が悪くなる。

【0019】逆に、アリル（メタ）アクリレートモノマーの使用量が5%以下だと、オルガノハイドロジェンポリシロキサンとの反応部位が不足し、十分な強度を有する塗膜が得られない。

【0020】アリル（メタ）アクリレートを5～30%の範囲で使用したときに、これらのバランスがとれた樹脂が得られることを見出し、本発明に至った。

【0021】上記のようなアリル（メタ）アクリレート共重合体は特願平4-328212で開示したように、分子状酸素含有ガス存在下、ラジカル重合して得られる。

【0022】ラジカル重合は一般的に用いられている方法、すなわち、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合などのいずれの方法でも構わないが、特に溶液重合がゲル化を防ぎ、均一な反応を行いやすいなどの点から好ましい。

【0023】溶媒量は、系中の総モノマー、またはポリマー濃度が5～100重量%、特に10～70重量%になるようにするのが好ましい。総モノマーまたはポリマー濃度が5重量%以下だと反応は行いやすいが、溶媒の回収、設備規模など生産性の点で不利となる。

【0024】溶媒はモノマーおよびポリマーを溶解するものであれば特に制限なく、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、メタノール、エ

6

タノール、2-プロパノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、酢酸エチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアルキルアセテート、ジブチレングリコールモノアルキルアセテートなどのエステル類、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、四塩化炭素、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などが用いられる。これらの溶媒は単独で、または混合して使用しても良い。

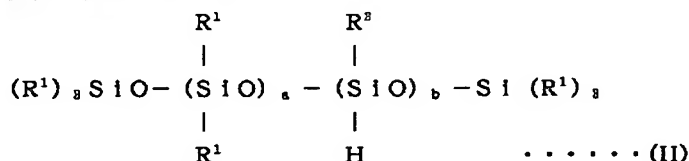
【0025】反応温度は通常のラジカル重合が行える温度、例えば約30～120℃であればよいが、50～100℃が好ましい重合開始剤は通常のラジカル重合開始剤を用いることができ、たとえば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系、ラウロイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシ(2-エチルヘキサノエート)、メチルエチルケトンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、などの過酸化物系を単独あるいは混合して使用する。

【0026】これらの中でも、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートが特に好ましい。その理由は、この開始剤は分解温度が低いため反応温度が低くてもモノマーの重合が可能であるからである。

【0027】本発明で使用される(b)成分は、1分子中に少なくとも2個の珪素-水素結合を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンであり、アリル（メタ）アクリレート共重合体をヒドロシリル化して、アリル（メタ）アクリレートのアリル基を架橋させるものである。

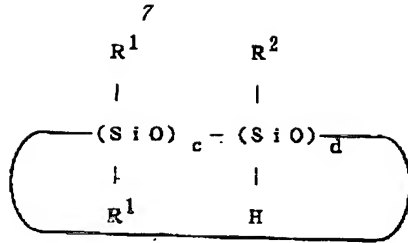
【0028】(b)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、次の一般式(II)および(III)で示されるものを例示することができる。

【0029】



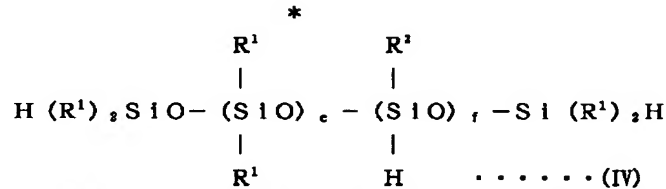
《ただし、式中R¹およびR²は炭素数1～6のアルキル基またはフェニル基、aは0≤a≤100、bは2≤b≤100の整数を示す》

【化2】



* (III)

《ただし、式中 R^1 および R^2 は炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基、 c は $0 \leq c \leq 8$ 、 d は $2 \leq d \leq 10$ の整数を示し、かつ $3 \leq c + d \leq 10$ である》



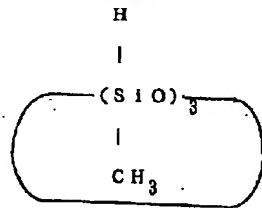
《ただし、式中 R^1 および R^2 は炭素数1~6のアルキル基またはフェニル基、 e は $2 \leq e \leq 100$ 、 f は $0 \leq f \leq 100$ の整数を示す》 R^1 および R^2 における炭素数1~6のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが使用されるが、工業的観点から特にメチル基およびプロピル基が好ましい。また、重合度は $a \sim f$ によって規定されるが、この範囲より大きな重合度を有するシロキサンは粘度が高くなって、作業性に乏しくな※

※るうえ、アリル（メタ）アクリレート共重合体との相溶性も悪くなる。

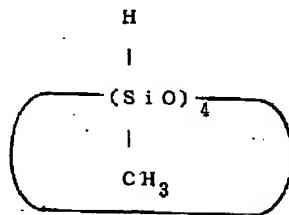
【0030】相溶性を向上させるうえからは、有機基としてフェニル基を含有するものが好ましい。(b)成分の具体例を以下に示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。

【0031】

【化3】

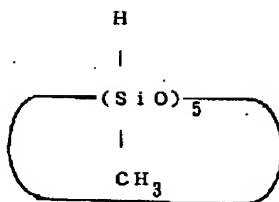


【化4】

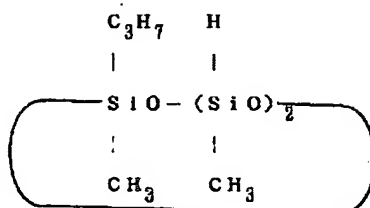


【化6】

【化5】



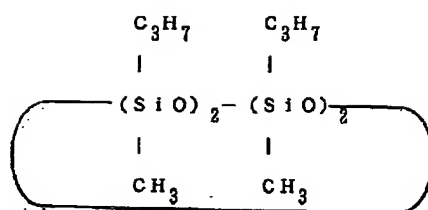
40



9

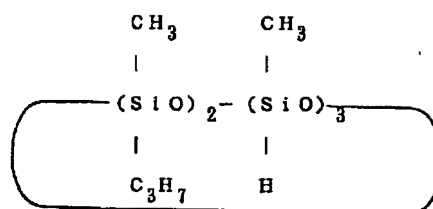
10

【化7】



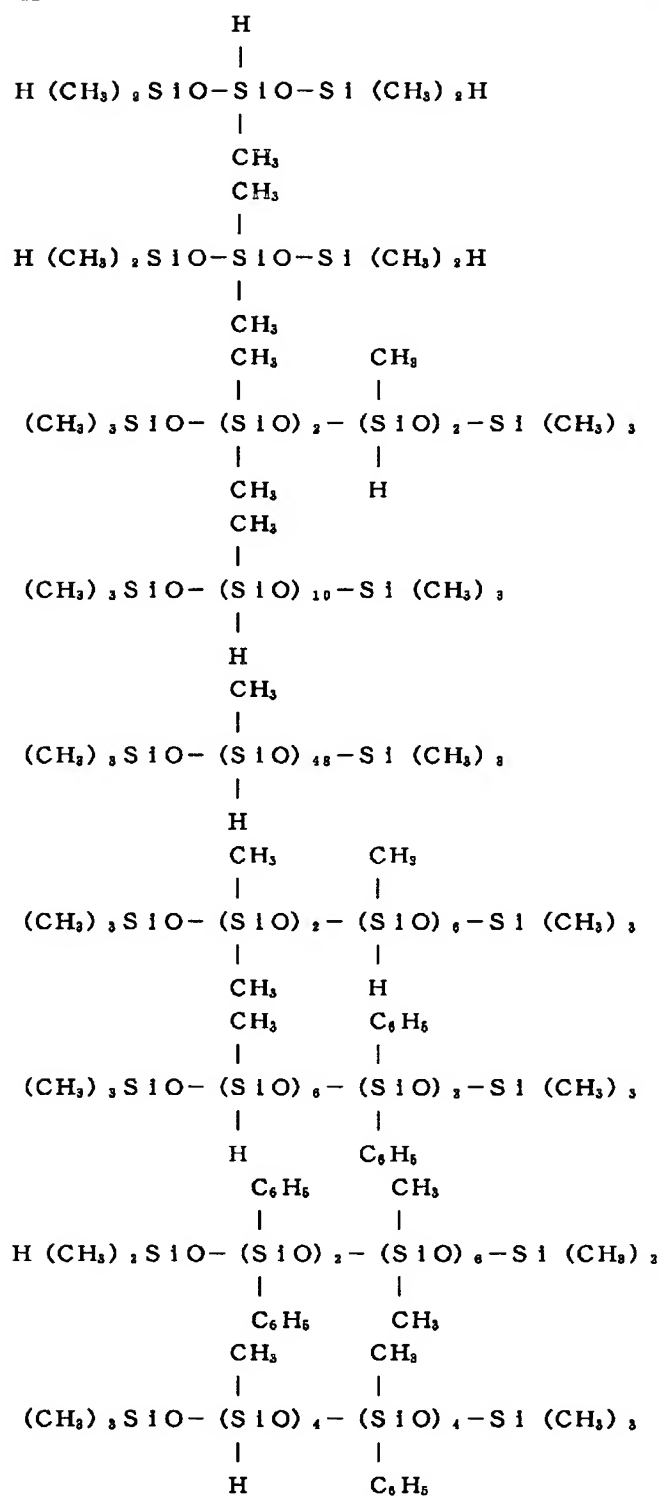
【化8】

10



11

12



(b)成分の添加量は、アリル（メタ）アクリレート共重合体のアリル基1個に対して珪素原子に結合した水素原子が0.8～4個分に相当する量であることが好ましく、特に1.0～1.5個分に相当する量が好ましい。

このように(b)成分の添加量を調節することにより、耐

候性、光沢度、および可とう性に優れた硬化物を与えることが可能となる。水素原子が0.8個未満であっても4個を越えても、残存したアリル基や水素原子が水分や汚染物質と反応することによって、あるいは紫外線によ

て樹脂や塗膜が劣化するので好ましくない。

13

【0032】本発明で使用する(c)成分は(a)成分と(b)成分を硬化させるための触媒であり、0価もしくは4価の白金触媒が使用されるが、工業的観点からは塩化白金酸が好ましい。これにより硬化反応は低温で進行し、硬化後の体積減少も殆どない。

【0033】上記触媒の添加量は(a)成分と(b)成分の混合物100重量部に対して5~1,000ppmが好ましく、特に10~500ppmが好ましい。5ppm未満では硬化性に乏しく、1,000ppmを越えると塗布あるいは成形前に硬化しやすくなり、作業上好ましくない。

【0034】本発明においては、反応を制御する目的で、更にアセチレン化合物等白金触媒に配位して硬化を遅らせる物質を適宜添加しても良い。これらの遅効剤は加熱硬化の際、気化して系外へ揮散するもの、或いは密閉下で存在し、開放下で蒸発して白金触媒活性が現れるものが好ましい。このような遅効剤としては、例えばエチルアルコール、3-オールプロピン、3-オール-3,3-ジメチルプロピン、3-トリメチルシロキシプロピン、3-トリメチルシロキシ-3,3-ジメチルプロピン等が例示される。

【0035】(a)、(b)および(c)成分の混合物は、無溶剤あるいは有機溶剤に溶解させ、室温或いは加熱することにより硬化させる。

【0036】硬化反応により形成される架橋結合は、シラノールとアルコールあるいはアルコキシ基の縮合による硬化反応の場合と異なり、Si-C結合であるので、硬化物の耐湿性、耐水性、および耐塩水性等が、極めて良好である。また、架橋硬化させるので、耐溶剤性、耐アルカリ性、重ね塗り性も十分である。

【0037】本発明の組成物を塗布して、硬化させることにより、耐久性、耐候性、耐水性の塗膜が得られ、また、成形してそれを硬化させることにより、機械的物性に優れた、可とう性のある硬化物になる。従って、塗料用外装材料、保護用被覆材料、電気絶縁材料、防汚用トップコート剤、成形用樹脂等として有用である。

【0038】＜実施例＞以下実施例によって本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例にのみ限定されるものではない。また、部と表示されているものは全て重量部を示す。

【0039】製造例1

攪拌機、温度計、還流冷却管、滴下ロート及び空気導入管を備えた500mlセバブルフラスコに、ジメチルフォルムアミド233.0g、2,2-アゾビスイソブチロニ

14

トリル3.0gを仕込み、80℃に昇温後、アリルメタクリレート[ダイセル化学(株)製ALMA]19.40g、メタクリル酸2-エチルヘキシル[三菱レーヨン(株)製アクリエステルEH]15.33g、メチルメタクリレート[三菱レーヨン(株)製MMA]65.27g、およびビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート[日本油脂(株)製パーロイルTCP]3.9gを、空気を吹き込んだジメチルフォルムアミド中に4時間かけて滴下することによって重合させ、さらに80℃で4時間熟成させた。溶液をロータリーエバポレーターを用いて濃縮し、固形分濃度50%の樹脂溶液[A]を得た。

【0040】製造例2

実施例-1と同様の装置に、ジメチルフォルムアミド233.0g、2,2-アゾビスイソブチロニトリル3.0gを仕込み、80℃に昇温後、アリルメタクリレート[ダイセル化学(株)製ALMA]25.23g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート[日本触媒化学工業(株)製HEMA]15.33g、スチレン[住友化学工業(株)製]59.44g、およびビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート[日本油脂(株)製パーロイルTCP]3.9gを実施例-1と同様の方法で重合・熟成・濃縮し、固形分濃度50%の樹脂溶液[B]を得た。

【0041】製造例3

アリルメタクリレート50.00g、メタクリル酸2-エチルヘキシル19.15g、メチルメタクリレート30.85gを用いる以外は、製造例1と同様の操作を行い、固形分濃度50%の樹脂溶液[C]を得た。

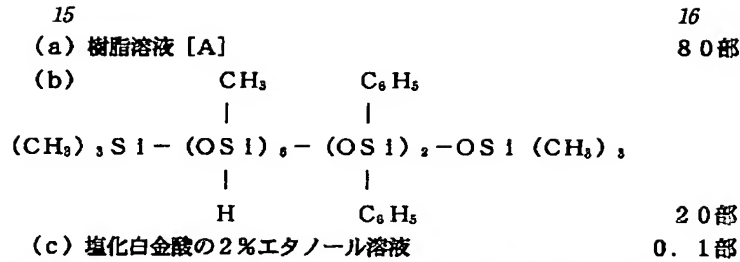
【0042】製造例4

イソフタル酸53.4g、ネオペンチルグリコール26.7g、ヒドロキシシバリン酸ネオペンチルグリコールエステル17.8g、トリメチロールプロパン1.6gおよびジブチル錫オキサイド0.05gを仕込み、150℃に昇温した後、210℃まで10時間かけて昇温し、酸価が5.0になるまで脱水縮合反応を行った。

【0043】その後反応温度を120℃迄下げ、無水トリメリット酸17.1gを徐々に仕込み、1時間熟成した。次いでアリルグリシジルエーテルを10.2g、キシレン31.0g、およびジメチルベンジルアミン0.2gを仕込んで反応を行い、5時間後に固形分酸価が5.0になったところで反応を終了した。

【0044】反応生成物にキシレン54.0gを仕込み、樹脂溶液[D]を得た。

【0045】実施例1



を良く混合し、鉄板に乾燥膜厚が20 μ になるように塗布し、180℃で20分間焼き付けた。硬化塗膜の物性を表1に示した。

【0046】なお、各物性値の測定は次のようにして行った。

【0047】鉛筆硬度：JIS K 5400 第6-14項に準じて測定

キシレンラビングテスト：キシレンを含浸させた1cm×1cm大の脱脂綿で、塗膜を50往復擦った後の外観を目視にて判定。

【0048】マンドレルテスト：JIS K 5400 第6-16項に準じて測定。

【0049】2mmの心棒を用いて塗膜の外観を目視にて判定。

【0050】耐衝撃テスト：JIS K 5400 第6-13項に準じて測定。

【0051】300gの重りを50cmの高さから落とし、塗膜の外観を目視にて判定。

【0052】初期光沢：酸化チタンを各樹脂固形分100重量部に対して40重量部加え、ボールミル分散した白塗料を、実施例、比較例の各塗膜と同様にして硬化さ*

*せ、60°鏡面光沢を測定した。

【0053】耐候性：サンシャインウェザーメーター 2,000hr照射後の60°鏡面光沢の保持率と塗膜外観を目視判定することにより、耐候性を測定した。

【0054】耐酸性：それぞれの硬化クリアー塗膜に0.1規定硫酸溶液を0.2cc塗布し、20℃・湿度75%の状態で1昼夜静置した後、60℃で10分間乾燥を行い、塗膜の劣化状態を目視にて判定した。

【0055】◎；極めて良好 ○；良好 △；痕跡あり ×；塗膜白濁

実施例2。実施例1で(b)成分として1, 3, 5, 7-テトラメチルー1-プロピルシクロテトラシロキサンを用いる以外は同様の試験を行った。

【0056】実施例3

実施例1における(a)成分を樹脂溶液[B]に変更した以外は同様の試験を行った。比較例1

実施例1における(a)成分を樹脂溶液[C]に変更した以外は同様の試験を行った。比較例2

樹脂溶液[D] 60部を用いる以外は実施例1と同様の試験を行った。

【0057】

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
鉛筆硬度	H	H	H	H	H
キシレンラビングテスト	○	○	○	○	○
マンドレルテスト	○	○	○	○	○
耐衝撃テスト	○	○	○	クラック	○
初期光沢値	95	92	90	75	90
耐酸性	◎	◎	◎	○	○
耐候性					
光沢保持率	95	88	85	40	80

上記表中のキシレンラビングテスト、マンドレルテストおよび耐衝撃テストにおける○は「異常なし」を表す。

【0058】

【発明の効果】表1の結果から、半発明の硬化性樹脂組成物は、光沢性および耐候性に特に優れた硬化膜を形成することができることが実証された。